DOI:10.11931/guihaia.gxzw202409042

采用液质联用技术定性分析松叶鸡蛋参根的化学成分

赵文慧[1,2]，窦志扬[2]，强巴[3*]，吾坚[3]，白玛卓玛[3]，
刘广学[2]，蔡少青[2]，徐风[1,2*]

（ 1. 西藏大学 医学院，拉萨 850000；2. 北京大学 药学院，北京 100191；3. 西藏奇正藏药股份有限公司，西藏 林芝 860000）

摘 要：为阐明藏药鸡蛋参[植物松叶鸡蛋参(*Codonopsis convolvulacea* var. *pinifolia*)的根]的化学成分，采用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用技术（UHPLC-Q-TOF-MS）对其化学成分进行定性分析。采用 Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18}（1.7 μm，2.1×150 mm）色谱柱，以 0.1 mmol·L^{-1} 乙酸铵水溶液（A）-乙腈（B）为流动相，流速 0.3 mL·min^{-1}，进样体积 3 μL，柱温 40 ℃。质谱使用 ESI 离子源，采用负离子检测模式，扫描范围为 *m/z* 100~1 800 (MS)、*m/z* 50~1 800 (MS/MS)。根据化合物一级质谱中的准分子离子推测其分子式，根据化合物二级质谱中的特征碎片离子推测其可能的结构片段及分子结构，再结合对照品对比和文献检索，进行结构鉴定。结果表明：（1）首次从松叶鸡蛋参中鉴定出 56 种化合物，其中含氮类成分 6 种，苯丙素类成分 6 种，木脂素类成分 22 种，黄酮类成分 2 种，有机酸类成分 8 种，糖苷或其他类成分 12 种；采用对照品比对指认了其中 11 种成分。（2）首次发现木脂素类、苯丙素类化合物为松叶鸡蛋参根的主要成分，并推导出其裂解途径。该研究结果表明，应用液质联用技术能够快速高效地初步阐明松叶鸡蛋参根的化学成分，为藏药鸡蛋参的质量标准、体内过程及药效物质等研究提供了化学基础。

关键词：松叶鸡蛋参，UHPLC-Q-TOF-MS，化学成分，结构解析，裂解途径

中图分类号： Q946　　　　　　**文献标识码**：A

Qualitative analysis of the chemical constituents of the roots of *Codonopsis convolvulacea* var. *pinifolia* by using LC-MS

ZHAO Wenhui[1, 2], DOU Zhiyang[2], Qiangba[3*], Wujian[3], Baimazhuoma[3],
LIU Guangxue[2], CAI Shaoqing[2], XU Feng[1,2*]

（1. *Medical College, Tibet University*, Lhasa 850000, China; 2. *School of Pharmaceutical Sciences, Peking University*, Beijing 100191, China; 3. *Tibet Qizheng Tibetan Medicine Co. Ltd*., Nyingchi 860000, Xizang, China）

Abstract: To qualitatively analyze the chemical constituents of the Tibetan medicine Codonopsis Convolvulaceae Radix (the roots of *Codonopsis convolvulacea* var. *pinifolia*) by UHPLC-Q-TOF-MS, Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} (1.7 μm, 2.1 × 150 mm) chromatographic column was used. The mobile phase was 0.1 mmol·L^{-1} ammonium acetate aqueous solution and acetonitrile. The flow rate was 0.3 mL·min^{-1}, and the injection volume was 3 μL; the column temperature was

---

基金项目：西藏自治区 2024 年度科技计划科技重大专项；林芝市 2022 年度“区域科技协同创新”专项。

第一作者：赵文慧 (2000—)，硕士研究生，主要从事中药分析和体内代谢研究，（E-mail）zhaowenhui0222@163.com。

*通信作者：强巴，学士，藏药中级工程师，研究方向为藏药材资源可持续利用与药材栽培,（E-mail）2961859357@qq.com；徐风，博士，副教授，研究方向为天然药物的体内过程、药效物质及质量评价，（E-mail）xufeng76@hsc.pku.edu.cn。

40°C. Electrospray ionization (ESI) source was used, and the detection was conducted in negative ion mode. The mass spectrometry scanning range was *m/z* 100–1 800 (MS) and *m/z* 50–1 800 (MS/MS). The molecular formula of a compound was deduced based on quasi-molecular ions in its first-order mass spectra, and its structural fragments and possible molecular structure were elucidated by analyzing the characteristic fragment ions in its second-order mass spectra. Finally, its structure was determined by comparison with the possible structures in SciFinder database, related literature, and reference compounds. The results were as follows: (1) Totally 56 compounds were tentatively identified from the roots of *C. convolvulacea* var. *pinifolia* for the first time, including 6 nitrogen-containing compounds, 6 phenylpropanoids, 22 lignans, 2 flavonoids, 8 organic acids, and 12 glucosides or other compounds. Among them, 11 compounds were unequivocally identified by comparison with reference compounds. (2) Lignans and phenylpropanoids were first found to be the main components of the roots of *C. convolvulacea* var. *pinifolia*, and their fragmentation pathways were deduced in detail. In this study, the application of UHPLC-Q-TOF-MS can quickly and efficiently elucidate the chemical constituents of the roots of *C. convolvulacea* var. *pinifolia*. It provides a chemical basis for further studies of quality standard, *in vivo* process and pharmacodynamic substances of Codonopsis Convolvulaceae Radix.
Key words: *Codonopsis convolvulacea* var. *pinifolia*, UHPLC-Q-TOF-MS, chemical constituents, structural elucidation, fragmentation pathway

据《中国藏药》（青海省药品检验所和青海省藏医药研究所，1996）、《藏药志》（中国科学院西北高原生物研究所，1991）、《中华本草（藏药卷）》（国家中医药管理局《中华本草》编委会，2002）和《四川省藏药材标准（2020年版）》（四川省药品监督管理局，2021）等著作记载，藏药鸡蛋参为桔梗科鸡蛋参(*Codonopsis convolvulacea*)[现行正名为辐冠参(*Pseudocodon convolvulaceus*)]、薄叶鸡蛋参(*Codonopsis convolvulacea* subsp. *vinciflora*)[现行正名为薄叶辐冠参(*Pseudocodon vinciflorus*)]、松叶鸡蛋参(*Codonopsis convolvulacea* var. *pinifolia*)[现行正名为松叶辐冠参(*Pseudocodon graminifolius*)]、大金线吊葫芦(*Codonopsis convolvulacea* var. *forrestii*)[现行正名为珠子参(*Pseudocodon convolvulaceus* subsp. *forrestii)*]、大叶党参(*Codonopsis affinis*)和大萼党参(*C. macrocalyx*)[现行正名为大萼党参(*C. benthamii*)] 6种植物的根，其藏文音译名为“尼哇、聂哇”。本研究所用的藏药鸡蛋参来源于松叶鸡蛋参（*C. convolvulacea* var. *pinifolia*）的干燥根。

藏药鸡蛋参具有清热、补气养血、润肺生津、补脾益胃、增强嗅觉等功效，可用于治疗感冒、胸痛、贫血、食欲不振、肺阴虚咳嗽、扁桃体炎等（中国科学院西北高原生物研究所，1991；青海省药品检验所和青海省藏医药研究所，1996；国家中医药管理局《中华本草》编委会，2002；四川省药品监督管理局，2021）。藏药鸡蛋参的化学成分研究尚处于起始阶段，除17种氨基酸、多种维生素和无机元素等营养成分（钟惠民等，2002）外，目前从藏药鸡蛋参中共分离鉴定出27种化合物，主要包括蒽醌类、三萜类、甾体类、脂肪族、有机酸类、木脂素类、炔类等化合物（韩广轩等，2001；吴雷，2009；孙秀丽等，2019）。

迄今未见采用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用技术（UHPLC-Q-TOF-MS/MS）对松叶鸡蛋参的化学成分进行定性分析的研究报道。由于UHPLC-Q-TOF-MS/MS技术具有高灵敏度、高分辨率、高质量准确度、可获得二级质谱、分析速度快等优势，在天然药物的成分解析中发挥着重要的作用（张杨等，2017），因此本研究采用该技术对松叶鸡蛋参

根的化学成分进行快速检测和鉴定，拟解决以下问题：（1）揭示松叶鸡蛋参根的主要化学成分及其结构类型；（2）揭示松叶鸡蛋参根的主要化学成分在液质分析中的主要裂解规律。

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

UHPLC-Q-TOF-MS/MS 系统由 SCIEX Triple TOF 6660+高分辨飞行时间质谱仪（ESI 离子源，AB SCIEX 公司，马萨诸塞州，美国）和 SCIEX Exion LC AD UHPLC System 超高效液相色谱仪（AB SCIEX 公司，马萨诸塞州，美国）组成，其中 UHPLC 包括 LC-20AD 输液泵 2 个、LC-20AB 输液泵 1 个、DGU-20A3 脱气单元、SIL-20AC 可制冷自动进样器、CBM-20A 系统控制器、CTO-20A 柱温箱和 SPD-M20A 二极管阵列检测器。KQ-500DE 数控超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司，中国）；万分之一电子天平（OHAUS，新泽西州，美国）；Milli-Q 超纯水制备仪（Millipore，美国）；SHZ-D(Ⅲ)循环水式多用真空泵（上海力辰邦仪器科技有限公司，中国）；Buchi R-20 旋转蒸发仪（Buchi，瑞士）；乙酸铵（上海阿拉丁生化科技股份有限公司，中国，批号：G2222070，质谱级）；甲醇、甲酸和乙腈（Fisher，美国）均为质谱级。

藏药鸡蛋参由西藏奇正藏药股份有限公司强巴藏药中级工程师采集于云南大理鹤庆县龙开口镇，经北京大学药学院徐风副教授鉴定为桔梗科植物松叶鸡蛋参（*Codonopsis convolvulacea* var. *pinifolia*）的根（中国科学院中国植物志编辑委员会，1983）。对照品棉子糖（L100210-5 g）、1,2,3,4-Tetrahydro-*β*-carboline-3-carboxylic acid（B066440-250 mg）购于北京鸿柏科技有限公司；L-苯丙氨酸（L115406-25 g）、香草醛（BL017414-25 g）、棕榈酸（B064315-100 g）、L-色氨酸（B074003-25 g）购于北京凯国科技有限公司；开环异落叶松树脂酚（MUST-24042513，5 mg）购于成都曼斯特生物科技有限公司；党参苷Ⅰ（PSD240905-376，5 mg）、党参炔苷（PS012897，10 mg）、丁香脂素（PS011627，10 mg）、汉黄芩素（PS011541，5 mg）均购于成都普思生物科技股份有限公司；以上对照品的纯度均大于 98%。

1.2 方法

1.2.1 供试品溶液的制备 精密称定松叶鸡蛋参根粗粉 2 g，加入 60 mL 纯甲醇，25 ℃ 超声提取 1 h，过滤得滤液，剩余药材滤渣继续加入 60 mL 纯甲醇，25 ℃ 超声提取 1 h，合并两次滤液并浓缩至干，用 2 mL 纯甲醇复溶，经 0.22 μm 微孔滤膜过滤，得供试品溶液，待液质分析。

1.2.2 对照品溶液的制备 精密称取对照品 1 mg，溶解于 1 mL 甲醇中，配置成 1 $mg·mL^{-1}$ 的溶液，精确吸取每种对照品 100 μL，混匀后配制成含有 11 种对照品的混合对照品溶液，经 0.22 μm 微孔滤膜过滤，待液质分析。

1.2.3 液质分析条件 Waters ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱（1.7 μm，2.1×150 mm），柱温为 40 ℃，进样体积为 3 μL。流动相为 0.1 $mmol·L^{-1}$ 乙酸铵水溶液（A）和乙腈（B），流速为 0.3 $mL·min^{-1}$，流动相梯度如下：0~5 min，3% B；5~45 min，3%~32% B；45~52 min，32%~62% B；52~57 min，62%~81% B；57~62 min，81%~100% B；62~67 min，100% B。质谱条件如下：电喷雾离子化（ESI）源；负离子模式；Gas1 辅助气 60 psi；Gas2 雾化气 60 psi；Gas3 气帘气 35 psi；TEM 离子源温度 600 ℃；IS 离子喷雾电压-4 500 V；去簇压力 60/-60 V；碰撞能（35±15） eV；扫描范围 *m/z* 100~1 800（MS），*m/z* 50~1 800（MS/MS）。

1.2.4 数据处理和化合物结构解析 使用 PeakView v.1.2 软件分析所得质谱数据。有对照品的化合物，将供试品溶液中相应成分的保留时间、准分子离子、二级碎片离子信息与对照品进行比对确认。无对照品的化合物，根据其保留时间、准分子离子、二级碎片离子等信息，参考相关文献报道的质谱碎片信息以及通过检索 SciFinder 数据库来推测其化学结构。

2 结果与分析

本研究中，质谱中常见的中性丢失有 18.01 Da (H_2O)、27.99 Da (CO)、15.02 Da (CH_3)、30.01 Da (CH_2O)、42.01 Da (C_2H_2O)、43.99 Da (CO_2)、60.02 Da ($C_2H_4O_2$) 等，分别表明化合物分子中含有羟基（以 H_2O 形式失去）、羰基、甲基、甲醛基、乙酰基、羧基或内酯、乙酸基等。

2.1 化学成分对照品的质谱特征

11 种化学成分对照品在负离子模式下的基峰色谱图（BPC）如图 1 所示，质谱信息详见表 1。以(-)-开环异落叶松树脂酚的可能裂解途径为例画出，详见图 2。

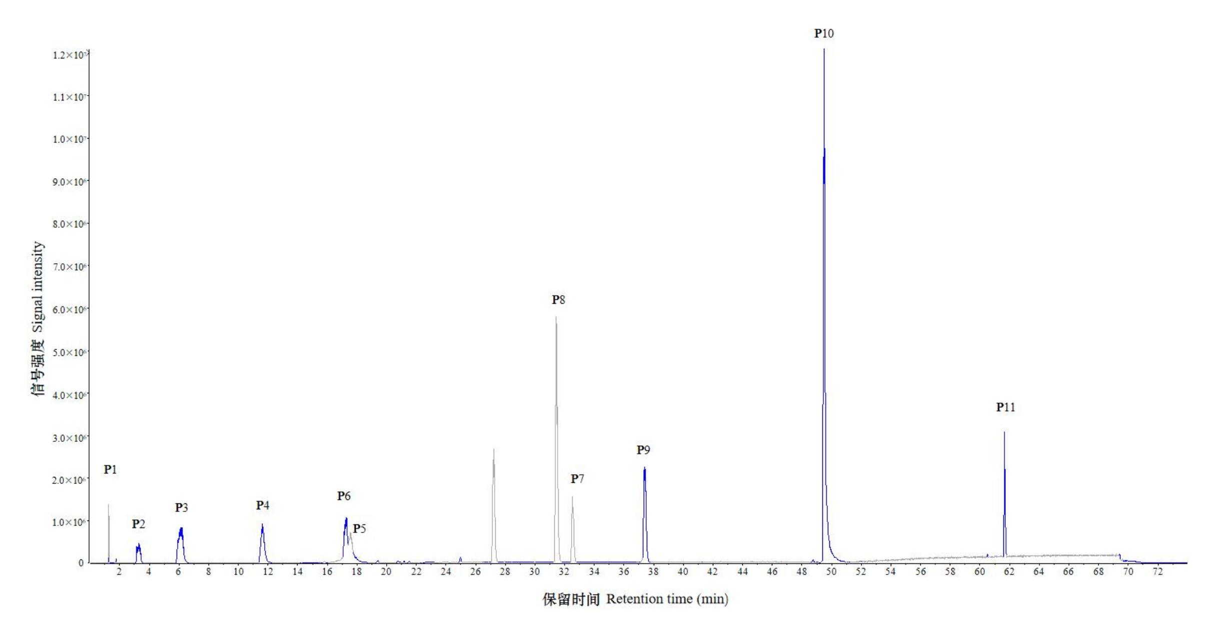


图 1 11 种化学成分对照品的基峰色谱图

Fig. 1 Base peak chromatogram of 11 reference substances

表 1 11 种对照品的质谱数据

Table 1 Mass spectrometric data of 11 reference substances

编号 No.	对照品 Reference substance	保留时间 t_R (min)	$[M-H]^-$ 质荷比(m/z)	分子式 Formula	特征碎片离子 Characteristic fragment ion
P1	棉子糖 Raffinose	1.71	503.162 1	$C_{18}H_{32}O_{16}$	341.108 8, 323.097 7, 179.056 6, 113.025 2, 89.025 6, 59.015 0
P2	L-苯丙氨酸 L-Phenylalanine	3.69	164.073 0	$C_9H_{11}NO_2$	147.046 5, 119.051 0, 103.056 4, 91.056 0, 77.040 1, 72.009 5
P3	L-色氨酸 L-Tryptophan	6.16	203.083 1	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	142.066 5, 130.067 4, 128.051 7, 116.051 0, 74.025 5, 72.010 2
P4	1,2,3,4-Tetrahydro-*β*-carboline-3-carboxylic acid	11.67	215.082 9	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	167.062 0, 156.069 3, 142.066 8, 116.051 8, 92.051 1, 72.010 0

P5	党参苷I Tangshenoside I	17.65	677.230 4	$C_{29}H_{42}O_{18}$	497.168 3, 453.179 3, 291.125 6, 261.100 1, 161.048 4, 99.046 4
P6	香草醛 Vanillin	17.32	151.040 9	$C_8H_8O_3$	136.0188, 108.022 3, 95.014 5, 92.0274, 51.0251
P7	党参炔苷 Lobetyolin	32.56	395.169 9	$C_{20}H_{28}O_8$	233.118 4, 185.097 6, 159.082 5, 143.072 1, 119.035 4, 89.040 0, 71.014 5, 59.014 5
P8	(-)-开环异落叶松树脂酚 (-)-Secoisolariciresinol	31.44	361.164 5	$C_{20}H_{26}O_6$	346.143 3, 315.124 9, 179.072 4, 165.058 1, 147.046 1, 121.030 6, 109.030 3
P9	丁香脂素 Syringaresinol	37.39	417.154 0	$C_{22}H_{26}O_8$	387.108 5, 359.114 6, 181.051 6, 166.027 8, 151.004 8, 137.025 5
P10	汉黄芩素 Wogonin	49.49	283.061 7	$C_{16}H_{12}O_5$	268.046 4, 239.036 9, 211.041 4, 163.008 0, 139.056 5, 110.002 2
P11	棕榈酸 Palmitic acid	61.68	255.233 7	$C_{16}H_{32}O_2$	255.234 6, 237.223 8, 122.151 3, 83.051 4

图 2 (-)-开环异落叶松树脂酚（A31）可能的裂解途径

Fig. 2 Proposed fragmentation pathways of (-)-Secoisolariciresinol (**A31**)

2.2 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 分析松叶鸡蛋参根的化学成分

按 1.2 项中条件分析松叶鸡蛋参根的供试品溶液，得到负离子模式下的基峰色谱图（BPC）如图 2 所示，共鉴定出 56 种化学成分。具体信息见表 2。

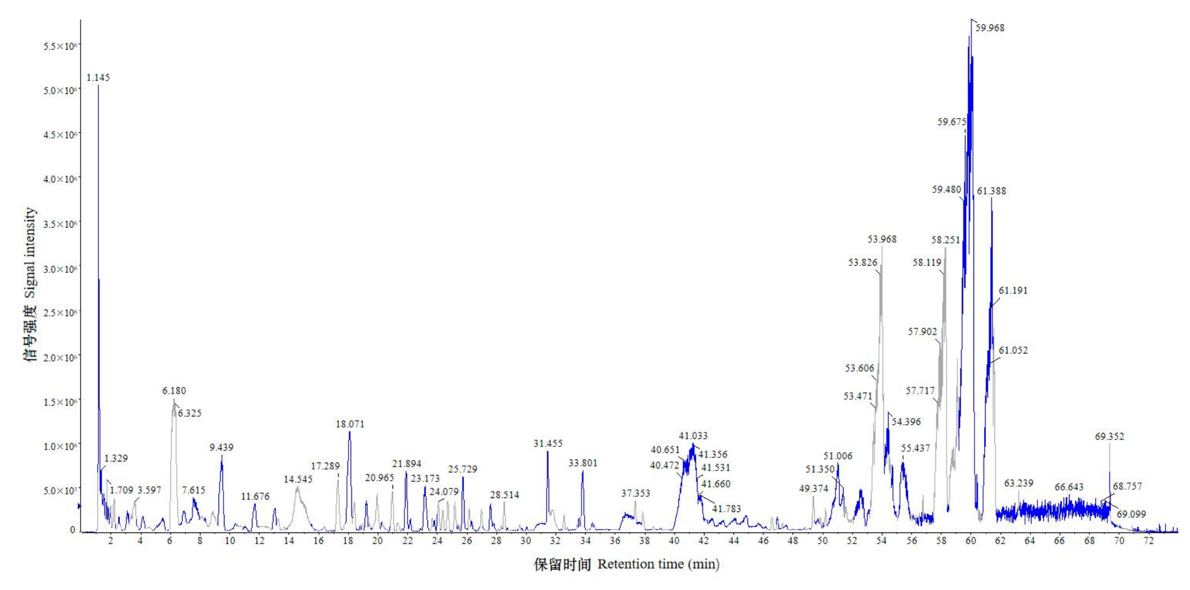


图 3 负离子检测模式下松叶鸡蛋参根的基峰色谱图

Fig. 3 Base peak chromatogram of the roots of *Codonopsis convolvulacea* var. *pinifolia* in negative ion detection mode

表 2 松叶鸡蛋参根 56 种化学成分的 UHPLC-Q-TOF-MS 定性分析结果

Table 2 Qualitative analysis results of 56 chemical constituents of the roots of *Codonopsis convolvulacea* var. *pinifolia* by UHPLC-Q-TOF-MS

编号 No.	类型 Type	保留时间 t_R (min)	分子式 Formula	主要碎片离子 Major fragment ion (*m/z*)	实测值 Measured value (*m/z*)	误差 Error (10^{-6})	鉴定结果 Identification result
A1*	I	3.69	$C_9H_{11}NO_2$	147.045 4, 119.052 4, 103.056 2, 91.056 0, 77.040 8, 72.009 5	164.072 4	4.3	L-苯丙氨酸 L-Phenylalanine
A2	I	5.16	$C_{10}H_{13}N_5O_4$	134.047 8, 107.035 8,92.026 3, 68.023 5	266.089 5	0.1	腺苷或异构体 Adenosine or isomer
A3*	I	6.16	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	142.066 5, 130.065 5, 128.051 7,116.051 0, 74.025 5, 72.008 6	203.083 6	4.9	L-色氨酸 L-Tryptophan
A4	I	7.54	$C_{17}H_{29}NO_{10}$	244.120 4, 226.109 9, 208.097 9, 198.115 4, 164.107 5, 85.029 5	406.172 1	0.6	*β*-D-*ribo*-Hexopyranoside, 2-propen-1-yl 2-(acetylamino)-2,3-dideoxy-4-*O*-*β*-D-galactopyranosyl or isomer
A5*	I	11.67	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	167.062 1, 156.069 7, 142.066 3, 116.051 7, 92.050 8, 72.009 3	215.083 6	4.6	1,2,3,4-Tetrahydro-*β*-carboline-3-carboxylic acid
A6	I	18.79	$C_{21}H_{30}N_2O_{11}$	467.167 1, 323.124 9, 305.114 3, 277.119 4, 203.084 1, 189.067 6, 175.087 7, 161.072 0, 131.035 0, 113.024 4, 101.024 4, 89.024 4, 85.029 5, 83.013 9, 73.029 5, 71.013 9, 59.013 9	485.178 5	1.7	Tatarine C-4′-*O*-*β*-D-glucopyranoside or isomer
A7	III	47.30	$C_{21}H_{26}O_6$	358.144 2, 343.120 2, 310.085 4, 282.091 7, 161.025 1, 149.024 5	373.166 2	1.4	Daphneligin or isomer
A8*	VI	32.56	$C_{20}H_{28}O_8$	233.118 4, 215.107 8, 185.098 0, 159.081 9, 143.071 5, 89.040 0	395.170 8	0.9	党参炔苷 Lobetyolin
A9	VI	34.12	$C_{20}H_{28}O_8$	233.118 3, 185.096 1, 159.081 5, 143.071 4, 85.029 5, 59.014 2	395.170 2	1.0	党参炔苷同分异构体 Lobetyolin isomer

A10*	II	18.10	$C_{29}H_{42}O_{18}$	497.166 9, 453.179 3, 323.098 4, 291.125 6, 261.099 3, 161.046 3	677.232 1	3.3	党参苷I Tangshenoside I
A11	II	19.57	$C_{29}H_{42}O_{18}$	497.168 7, 453.175 6, 323.098 5, 291.127 0, 261.099 7, 161.044 3	677.231 5	2.5	党参苷I同分异构体 Tangshenoside I isomer
A12	II	15.52	$C_{17}H_{24}O_{9}$	209.082 9, 194.058 7, 179.034 9, 161.024 6, 123.045 2, 105.034 6	371.133 9	−2.3	党参苷II或其同分异构体 Tangshenoside II or isomer
A13	II	14.55	$C_{21}H_{26}O_{12}$	325.093 8, 163.040 6, 149.035 0, 143.035 0, 125.024 4, 119.051 0, 117.034 6, 101.024 4, 91.055 3, 71.013 9, 59.035 4, 57.034 6	469.135 9	1.6	党参苷V或其同分异构体 Tangshenoside V or isomer
A14	II	11.02	$C_{21}H_{26}O_{12}$	325.094 6, 163.040 1, 143.035 2, 119.050 6, 71.013 8, 59.013 9	469.135 7	1.2	党参苷V或其同分异构体 Tangshenoside V or isomer
A15	II	28.77	$C_{38}H_{48}O_{20}$	469.135 1, 265.074 3, 235.059 2, 163.042 1, 119.050 2, 99.045 4	823.268 1	1.8	党参苷VI或其同分异构体 Tangshenoside VI or isomer
A16*	IV	49.38	$C_{16}H_{12}O_{5}$	268.038 7, 239.034 3, 211.041 4, 163.003 8, 139.055 0, 110.002 2	283.062 2	2.8	汉黄芩素 Wogonin
A17	IV	50.19	$C_{16}H_{12}O_{5}$	268.038 7, 239.036 4, 211.041 9, 163.003 9, 139.052 5, 110.001 8	283.061 9	2.5	汉黄芩素同分异构体 Wogonin isomer
A18	V	58.06	$C_{18}H_{30}O_{2}$	259.206 3, 233.223 2, 205.193 9, 141.092 4, 71.013 9, 59.013 9	277.216 8	−1.8	亚麻酸或其同分异构体 Linolenic acid or isomer
A19	V	43.63	$C_{18}H_{32}O_{5}$	229.146 2, 193.123 9, 185.119 3, 171.105 9, 155.107 6, 137.097 6	327.217 8	0.3	9,12,13-Trihydroxy-10,15-octadecadienoic acid or isomer
A20	V	48.73	$C_{18}H_{32}O_{5}$	269.080 1, 197.120 5, 171.102 8, 137.099 7,127.116 3, 59.014 6	327.217 9	0.5	9,12,13-Trihydroxy-10,15-octadecadienoic acid or isomer
A21	V	41.77	$C_{18}H_{34}O_{5}$	229.146 1, 211.135 3, 193.123 6, 171.103 8, 139.113 6, 99.081 2	329.234 1	2.3	9,12,13-Trihydroxyoctadecenoic acid or isomer
A22	V	50.99	$C_{18}H_{34}O_{4}$	295.226 8, 277.219 1, 201.113 9, 183.139 7, 129.092 1, 99.080 8,	313.239 2	2.4	9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecanoic acid or isomer
A23*	V	61.39	$C_{16}H_{32}O_{2}$	255.233 4, 237.221 3,122.151 3, 83.051 4	255.233 6	2.5	棕榈酸 Palmitic acid
A24	III	24.38	$C_{19}H_{24}O_{7}$	327.125 4, 221.083 5, 179.071 4, 167.072 4, 149.061 0, 134.037 7	363.145 2	0.8	2-(2-Methoxyphenoxy)-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,3-propanediol or isomer
A25	III	24.73	$C_{19}H_{24}O_{7}$	327.126 8, 179.071 7, 167.072 0, 146.037 8, 134.037 4, 122.037 6	363.145 8	2.4	2-(2-Methoxyphenoxy)-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,3-propanediol or isomer
A26	III	26.16	$C_{20}H_{26}O_{7}$	329.140 3, 314.117 3, 283.096 7, 195.066 3, 180.042 8, 121.029 4	377.161 6	2.2	*erythro*-Guaiacylglycerol-*β*-*O*-4'-dihydroconiferyl alcohol or isomer
A27	III	27.03	$C_{20}H_{26}O_{7}$	359.150 0, 329.140 6, 314.115 0, 195.066 5, 5180.042 9, 121.029 6	377.160 8	0.6	*erythro*-Guaiacylglycerol-*β*-*O*-4'-dihydroconiferyl alcohol or isomer
A28	III	35.12	$C_{20}H_{26}O_{7}$	359.150 1, 329.140 6, 314.118 0, 195.066 7, 149.025 1, 121.029 6,	377.160 1	−1.3	*erythro*-Guaiacylglycerol-*β*-*O*-4'-dihydroconiferyl alcohol or isomer
A29	III	20.38	$C_{20}H_{26}O_{7}$	329.139 7, 314.116 3, 180.042 9, 165.055 5,149.024 7, 121.029 2	377.159 8	−2.1	*erythro*-Guaiacylglycerol-*β*-*O*-4'-dihydroconiferyl

							alcohol or isomer
A30	VI	60.42	$C_{17}H_{34}O_6$	275.152 0, 233.104 4, 217.072 4, 161.010 1, 157.103 8, 117.037 6	333.229 1	2.5	Undecyl D-glucopyranoside or isomer
A31*	III	31.43	$C_{20}H_{26}O_6$	346.142 2, 331.118 7, 315.123 8, 301.108 1, 298.121 1, 285.113 2, 223.097 6, 193.087 0, 191.071 4, 179.072 4, 165.058 1, 147.046 1, 135.045 2, 121.030 6, 109.029 5, 108.021 7, 93.034 6	361.165 7	2.0	(−)-开环异落叶松树脂酚 (−)-Secoisolariciresinol
A32*	VI	17.32	$C_8H_8O_3$	136.016 9, 108.021 9, 95.013 9, 92.027 4, 51.025 1	151.040 8	4.8	香草醛 Vanillin
A33*	VI	1.71	$C_{18}H_{32}O_{16}$	341.108 8, 323.098 5, 179.055 5, 113.025 2, 89.025 6, 59.015 0	503.162 5	1.5	棉子糖 Raffinose
A34	III	33.80	$C_{20}H_{24}O_6$	341.139 4, 329.139 4, 326.116 6, 314.116 0, 311.092 8, 299.092 8, 296.105 4, 283.097 6, 271.097 6, 269.082 5, 255.102 7, 241.087 0, 224.084 3, 212.047 9, 209.060 8, 180.079 2, 159.045 2, 147.043 9, 135.045 2, 121.029 5, 109.028 0, 108.021 7	359.149 7	−0.9	(+)-异落叶松脂素或其同分异构体 (+)-Isolariciresinol or isomer
A35	III	32.56	$C_{20}H_{24}O_6$	326.115 9, 311.093 0, 299.092 3, 269.083 0, 147.044 8, 121.029 9	359.150 3	0.8	(+)-异落叶松脂素或其同分异构体 (+)-Isolariciresinol or isomer
A36	III	25.74	$C_{19}H_{22}O_6$	327.123 8, 300.101 7, 255.067 3, 241.051 6, 149.060 8, 121.029 7	345.134 6	0.7	异落叶松脂素或其同分异构体 异紫杉树脂醇或其同分异构体 Isotaxiresinol or isomer
A37	III	35.42	$C_{19}H_{22}O_6$	327.123 9, 300.102 0, 255.060 3, 241.058 6, 149.060 5, 121.029 4	345.134 5	0.4	异紫杉树脂醇或其同分异构体 Isotaxiresinol or isomer
A38*	III	37.37	$C_{22}H_{26}O_8$	402.132 0, 387.108 6, 359.114 6, 191.035 0, 151.003 5, 137.025 5	417.155 5	1.7	丁香脂素 Syringaresinol
A39	III	20.01	$C_{25}H_{34}O_{12}$	477.176 6, 311.128 9, 167.071 6, 149.061 1, 123.040 3, 101.024 4	525.198 2	0.9	7*R*,8*R*-苏式-4,7,9,9'-四羟基-3-甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素-3'-*O*-*β*-D-葡萄糖苷或其同分异构体 7*R*,8*R*-threo-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3-methoxy-8-*O*-4'-neolignan-3'-*O*-*β*-D-glucoside or isomer
A40	III	20.97	$C_{25}H_{34}O_{12}$	487.176 6, 311.128 9, 179.071 8, 167.072 0,149.061 2, 123.040 6	525.198 7	1.8	7*R*,8*R*-苏式-4,7,9,9'-四羟基-3-甲氧基-8-*O*-4′-新木脂素-3'-*O*-*β*-D-葡萄糖苷或其同分异构体 7*R*,8*R*-threo-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3-methoxy-8-*O*-4'-neolignan-3'-*O*-*β*-D-glucoside or isomer
A41	III	21.91	$C_{25}H_{34}O_{12}$	487.176 9, 311.128 5, 179.071 8, 167.071 8,149.061 3, 134.037 3,	525.198 5	1.4	7*R*,8*R*-苏式-4,7,9,9'-四羟基-3-甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素-3'-*O*-*β*-D-葡萄糖苷或其同分异构体

A42	III	22.19	$C_{25}H_{34}O_{12}$	487.175 6, 355.118 1, 179.071 2, 167.071 7,134.036 9, 119.035 2	525.199 1	2.6	7*R*,8*R*-threo-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3-methoxy-8-*O*-4'-neolignan-3'-*O*-*β*-D-glucoside or isomer 7*R*,8*R*-苏式-4,7,9,9'-四羟基-3-甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素-3'-*O*-*β*-D-葡萄糖苷或其同分异构体 7*R*,8*R*-threo-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3-methoxy-8-*O*-4'-neolignan-3'-*O*-*β*-D-glucoside or isomer
A43	VI	5.63	$C_{15}H_{18}O_{8}$	161.045 2, 119.050 0, 101.038 0, 85.029 0, 71.016 1, 59.012 3	325.093 0	0.3	*p*-香豆酰葡萄糖或其同分异构体 *p*-Coumaroylglucose or isomer
A44	V	6.52	$C_{16}H_{18}O_{8}$	191.055 9, 163.040 5, 127.045 2, 119.049 9, 93.034 5, 87.002 3	337.093 2	0.9	3-*p*-香豆酰奎宁酸或其同分异构体 3-*p*-Coumaroylquinic acid or isomer
A45	V	11.78	$C_{16}H_{18}O_{8}$	191.056 3, 173.047 7, 127.045 2, 119.050 5, 93.034 4, 87.002 1	337.092 9	0	3-*p*-香豆酰奎宁酸或其同分异构体 3-*p*-Coumaroylquinic acid or isomer
A46	VI	3.09	$C_{12}H_{22}O_{8}$	173.077 4, 143.032 2, 131.071 9, 101.022 9, 89.025 4, 59.014 4	293.125 0	2.8	Ethyl (3*S*)-3-(*β*-D-glucopyranosyloxy)butanoate or isomer
A47	VI	23.78	$C_{17}H_{30}O_{10}$	261.136 5, 191.056 1, 149.047 2, 131.036 6, 113.025 8, 89.024 9	393.176 9	0.7	(*Z*)-3-Hexenyl *β*-primeveroside or isomer
A48	VI	22.49	$C_{17}H_{30}O_{10}$	261.136 9, 191.053 7, 149.048 4, 131.036 1, 113.035 9, 89.025 5	393.176 3	−0.8	(*Z*)-3-Hexenyl *β*-primeveroside or isomer
A49	VI	24.21	$C_{17}H_{30}O_{10}$	261.135 5, 191.053 2, 161.023 7, 131.032 1, 113.035 6, 89.025 3	393.173 9	−6.9	(*Z*)-3-Hexenyl *β*-primeveroside or isomer
A50	III	24.08	$C_{26}H_{36}O_{11}$	463.197 4, 403.176 2, 361.165 7, 346.142 2, 331.155 1, 316.131 6, 313.144 5, 301.108 1, 298.121 1, 285.113 2, 223.097 6, 208.074 1, 191.071 4, 179.071 4, 165.055 7, 161.045 5, 147.045 2, 121.029 5, 108.021 7, 89.024 4, 71.013 9, 59.013 9	523.219 4	1.7	淫羊藿次苷 E3 或其同分异构体 Icariside E3 or isomer
A51	III	28.52	$C_{26}H_{36}O_{11}$	463.218 0, 403.176 3, 361.160 0, 346.142 2, 331.154 3, 316.131 5, 313.144 4, 301.109 4, 298.122 6, 285.115 3, 223.095 8, 208.074 8, 191.071 6, 179.071 2, 165.056 1, 161.059 8, 147.044 4, 121.029 2, 108.029 2, 89.024 7, 71.013 5, 59.014 5	523.219 5	1.9	淫羊藿次苷 E3 或其同分异构体 Icariside E3 or isomer
A52	III	29.19	$C_{26}H_{36}O_{11}$	463.218 4, 403.176 8, 361.160 3, 346.142 3, 331.154 6, 316.132 3, 313.145 6, 301.109 3, 298.121 3, 285.118 9, 223.095 9, 208.072 3, 191.072 0, 179.071 7, 165.056 8, 161.059 2, 147.045 2, 121.029 3, 109.029 5, 89.024 6, 71.013 6, 59.014 2	523.218 7	0.4	淫羊藿次苷 E3 或其同分异构体 Icariside E3 or isomer
A53	VI	35.75	$C_{23}H_{40}O_{12}$	447.233 6, 315.182 2, 161.046 6, 143.035 0, 101.023 6, 89.023 9	507.244 9	0.4	6-*O*-10-十一烯酰基海藻糖或其同分异构体 6-*O*-10-Undecenoyltrehalose or

							isomer
A54	VI	38.46	$C_{23}H_{40}O_{12}$	345.191 9, 315.179 1, 161.047 2, 143.035 2, 101.025 4, 59.014 2	507.245 1	0.8	6-*O*-10-十一烯酰基海藻糖或其同分异构体 6-*O*-10-Undecenoyltrehalose or isomer
A55	III	34.60	$C_{22}H_{28}O_8$	404.147 7, 389.160 6, 371.150 0, 356.126 5, 341.103 1, 326.079 6, 311.056 1, 204.079 2, 189.055 7, 181.050 6, 166.027 2, 161.024 4, 151.040 1, 139.040 1, 123.045 2, 109.029 5	419.172 2	2.5	3-Furanmethanol, tetrahydro-2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-4-[(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)methyl]-, (2*S*,3*R*,4*R*) isomer
A56	III	35.29	$C_{22}H_{28}O_8$	404.151 1, 389.159 7, 371.151 9, 356.126 7, 341.103 5, 326.081 2, 311.056 5, 204.081 3, 189.051 5, 181.051 5, 166.027 4, 161.026 4, 151.040 0, 139.040 8, 123.008 7, 109.029 8	419.171 2	0.1	3-Furanmethanol, tetrahydro-2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-4-[(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)methyl]-, (2*S*,3*R*,4*R*) isomer

注：*表示经对照品对比确证的化学成分。化合物的结构类别 **I**. 含氮类化合物；**II**. 苯丙素类；**III**. 木脂素类；**IV**. 黄酮类；**V**. 有机酸类；**VI**. 糖苷或其他类。

Note: * indicates the compound identified by comparison with reference substance. Compound structure types **I**. Nitrogenous compounds; **II**. Phenylpropanoids; **III**. Lignans; **IV**. Flavonoids; **V**. Organic acids; **VI**. Glucosides or other.

2.3 松叶鸡蛋参根主要化学成分的裂解规律和结构解析

2.3.1 含氮类成分的鉴定 本研究将所有含氮元素的化合物归为一类，从松叶鸡蛋参中共初步鉴定出 6 种含氮类化合物，分别为化合物 **A1**−**A6**。其中，**A1**、**A3**、**A5** 根据其质谱信息和查阅 SciFinder 数据库，并与所购买的对照品进行比对，最终鉴定化合物 **A1** 为 L-苯丙氨酸，**A3** 为 L-色氨酸，**A5** 为 1,2,3,4-Tetrahydro-*β*-carboline-3-carboxylic acid。

在负离子一级质谱中，化合物 **A4** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 406.172 1，预测其分子式为 $C_{17}H_{29}NO_{10}$，在其二级质谱中观察到由准分子离子连续失去 162.05 Da（$C_6H_{10}O_5$）、2 个 18.01 Da（H_2O）后产生碎片离子 *m/z* 244.119 0、*m/z* 226.108 5 和 *m/z* 208.097 9。还观察到由碎片离子 *m/z* 244.119 0 失去 159.08 Da（$C_7H_{13}NO_3$）后又丢失 26.01 Da（C_2H_2）产生的碎片离子 *m/z* 85.029 5 和 *m/z* 59.013 9。碎片离子 *m/z* 226.108 5 丢失 155.09 Da（$C_8H_{13}NO_2$）、27.99 Da（CO）后产生碎片离子 *m/z* 71.013 9 和 *m/z* 198.113 6。通过结合质谱信息和查阅 SciFinder 数据库，初步鉴定化合物 **A4** 为*β*-D-*ribo*-Hexopyranoside, 2-propen-1-yl 2-(acetylamino)-2,3-dideoxy-4-*O*-*β*-D-galactopyranosyl 或其同分异构体。

化合物 **A6** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 485.178 5，预测其分子式为 $C_{21}H_{30}N_2O_{11}$，在其二级质谱中观察到由准分子离子连续失去 18.01 Da（H_2O）、162.05 Da（$C_6H_{10}O_5$）、116.10 Da（$C_5H_8O_3$）、27.99 Da（CO）后产生碎片离子 *m/z* 467.167 1、*m/z* 305.114 3、*m/z* 189.067 6 和 *m/z* 161.072 0。还观察到由准分子离子连续失去 162.05 Da（$C_6H_{10}O_5$）、120.04（$C_4H_8O_4$）、27.99（CO）等，产生的 *m/z* 323.124 9、*m/z* 203.082 6 和 *m/z* 175.087 7 等碎片离子。通过结合质谱信息和查阅 SciFinder 数据库，其可能的详细裂解途径见图 4。由此鉴定化合物 **A6** 为 Tatarine C-4′-*O*-*β*-D-glucopyranoside 或其同分异构体。

图 4 Tatarine C-4′-*O*-*β*-D-glucopyranoside（A6）可能的裂解途径

Fig. 4 Proposed fragmentation pathways of tatarine C-4′-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**A6**)

2.3.2 苯丙素类成分的鉴定 苯丙素是天然存在的一类苯环与 3 个直链碳连接（C6-C3 基团）构成的化合物，一般具有苯酚结构。这类化合物在负离子检测模式下响应度较高，其质谱中经常出现丢失 CO_2、CH_3、H_2O、$C_6H_{10}O_5$ 的碎片离子峰。本研究从松叶鸡蛋参中共初步鉴定出 6 种苯丙素类化合物，分别为化合物 **A10−A15**。

化合物 **A10** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 677.229 8，预测其分子式为 $C_{29}H_{42}O_{18}$。在二级质谱中观察到由准分子离子连续失去 180.06 Da（$C_6H_{12}O_6$）、43.99 Da（CO_2）、162.05 Da（$C_6H_{10}O_5$）产生的 *m/z* 497.166 4、*m/z* 453.176 6 和 *m/z* 291.123 8 等碎片离子，还观察到由 *m/z* 677.229 8 失去 354.13 Da（$C_{17}H_{22}O_8$）产生的 *m/z* 323.098 4 碎片离子。结合质谱信息并与对照品进行比对，最终鉴定化合物 **A10** 为党参苷I。

化合物 **A12** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 371.133 9，预测其分子式为 $C_{17}H_{24}O_9$，此外

在二级质谱中观察到 *m/z* 209.082 9（$[M-H-C_6H_{10}O_5]^-$）、*m/z* 194.058 5（$[M-H-CH_3]^-$）、*m/z* 179.034 9（$[M-H-CH_3-CH_3]^-$）、*m/z* 161.024 6（$[M-H-CH_3-CH_3-CO]^-$）等碎片离子。通过查阅 SciFinder 数据库，并和文献（Liu et al., 2013）对比，鉴定化合物 **A12** 为党参苷II。

化合物 **A13** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 469.135 9，预测其分子式为 $C_{21}H_{26}O_{12}$，在二级质谱中观察到 *m/z* 325.093 8（$[M-H-C_6H_8O_4]^-$）、*m/z* 163.040 6（$[M-H-C_6H_8O_4-C_6H_{10}O_5]^-$）、*m/z* 119.051 0（$[M-H-C_6H_8O_4-C_6H_{10}O_5-CO_2]^-$）、*m/z* 91.055 3（$[M-H-C_6H_8O_4-C_6H_{10}O_5-CO_2-CO]^-$）等碎片离子。化合物 **A15** 在负离子模式下检测到准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 823.268 1，预测其分子式为 $C_{38}H_{48}O_{20}$，在二级质谱中观察到 *m/z* 469.135 1（$[M-H-C_{17}H_{22}O_8]^-$）、*m/z* 265.074 3（$[M-H-C_{23}H_{30}O_{12}-C_2H_4O_2]^-$）、*m/z* 235.059 2（$[M-H-C_{23}H_{30}O_{12}-C_2H_4O_2-CH_2O]^-$）和 *m/z* 163.042 1（$[M-H-C_{23}H_{32}O_{13}-C_6H_8O_4]^-$）等碎片离子。通过查阅 SciFinder 数据库并对比文献（Tang et al., 2023），鉴定化合物 **A13** 为党参苷V，**A15** 为党参苷VI。以党参苷V为例，其可能的详细裂解途径见图 5。

图 5 党参苷V（A13）可能的裂解途径

Fig. 5 Proposed fragmentation pathways of tangshenoside V (**A13**)

2.3.3 木脂素类成分的鉴定 木脂素是一类由两分子苯丙素衍生物（即 C6-C3 单体）聚合而成的天然化合物，少数会与糖结合成苷而存在于植物的木部和树脂中。木脂素类化合物在质谱中可丢失 CH_2O、H_2O、CH_3 和 CO 等。本研究从松叶鸡蛋参中共初步鉴定 22 种木脂素类化合物，分别为化合物 **A7**、**A24**−**A29**、**A31**、**A34**−**A42**、**A55**、**A56**。

化合物 **A38** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 417.155 5，预测其分子式为 $C_{22}H_{26}O_8$，在二级质谱中观察到由准分子离子连续丢失两次 15.02 Da（CH_3）产生的碎片离子 *m/z* 402.132 0 和 *m/z* 387.108 5。此外，还观察到由碎片离子 *m/z* 387.108 5 失去 196.07 Da（$C_{10}H_{12}O_4$）、164.04 Da（$C_9H_8O_3$）、27.99 Da（CO）分别产生的碎片离子 *m/z* 191.035 0、*m/z* 223.061 2

和 *m/z* 359.113 6。结合质谱信息并和对照品对比，最终鉴定化合物 **A38** 为丁香脂素。

化合物 **A26**–**A29** 互为同分异构体，它们的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 377.16，预测其分子式为 $C_{20}H_{26}O_7$，在二级质谱中观察到由准分子离子连续丢失 18.01 Da（H_2O）、30.01 Da（CH_2O）、46.04 Da（C_2H_6O）、162.06 Da（$C_{10}H_{10}O_2$）后产生的碎片离子 *m/z* 359.15、*m/z* 329.13 、 *m/z* 283.09 和 *m/z* 121.02 等。除此之外还观察到 *m/z* 195.06（$[M-H-H_2O-C_{10}H_{12}O_2]^-$）和 *m/z* 180.04（$[M-H-H_2O-C_{10}H_{12}O_2-CH_3]^-$）等碎片离子。通过查阅 SciFinder 数据库和对比文献（Liu et al., 2016），鉴定化合物 **A26**–**A29** 为 *erythro*-Guaiacylglycerol-*β*-*O*-4'-dihydroconiferyl alcohol 或其同分异构体。

化合物 **A34** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 359.149 7，预测其分子式为 $C_{20}H_{24}O_6$，在二级质谱中观察到 *m/z* 326.116 3（$[M-H-H_2O-CH_3]^-$）、*m/z* 311.092 8（$[M-H-H_2O-CH_3-CH_3]^-$）、*m/z* 299.092 8（$[M-H-CH_2O-CH_3-CH_3]^-$）、*m/z* 269.082 5（$[M-H-CH_2O-CH_3-CH_3-CH_2O]^-$）等碎片离子。通过查阅 SciFinder 数据库和对比文献（Yin et al., 2023），鉴定化合物 **A34** 为(+)-异落叶松脂素或其同分异构体。其可能的详细裂解途径见图 6。

化合物 **A39**–**A42** 互为同分异构体，其准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 525.19，预测其分子式为 $C_{25}H_{34}O_{12}$，在二级质谱中观察到 *m/z* 489.17（$[M-H-H_2O-H_2O]^-$）、*m/z* 311.12（$[M-H-H_2O-H_2O-CH_3-C_5H_7O_6]^-$）、*m/z* 221.08（$[M-H-H_2O-H_2O-CH_3-C_5H_7O_6-C_7H_6]^-$）、*m/z* 179.07（$[M-H-H_2O-H_2O-C_5H_{10}O_5-CO-C_9H_8O_2]^-$）等碎片离子。通过查阅 SciFinder 数据库和对比文献（Du et al., 2018），鉴定化合物 **A39**–**A42** 为 7*R*,8*R*-苏式-4,7,9,9′-四羟基-3-甲氧基-8-*O*-4′-新木脂素-3′-*O*-*β*-D-葡萄糖苷或其同分异构体。

化合物 **A50** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 523.219 4，预测其分子式为 $C_{26}H_{36}O_{11}$，在二级质谱中观察到 *m/z* 361.166 3（$[M-H-C_4H_8O_4-C_2H_2O]^-$）、*m/z* 301.109 4（$[M-H-C_4H_8O_4-C_2H_2O-CH_2O-CH_3-CH_3]^-$）、*m/z* 223.095 8（$[M-H-C_4H_8O_4-C_2H_2O-C_8H_{10}O_2]^-$）和 *m/z* 179.071 3（$[M-H-C_4H_8O_4-C_2H_2O-C_8H_{10}O_2-C_2H_4O]^-$）等碎片离子。结合质谱信息和查阅 SciFinder 数据库，鉴定化合物 **A50**–**A52** 为淫羊藿次苷 E3 或其同分异构体。其可能的详细裂解途径见图 7。

化合物 **A55** 和 **A56** 互为同分异构体，它们的准分子离子峰$[M-H]^-$均为 *m/z* 419.17，预测其分子式为 $C_{22}H_{28}O_8$。在二级质谱中观察到由准分子离子连续丢失 30.01 Da（CH_2O）、208.11 Da（$C_{12}H_{16}O_3$）、18.01 Da（H_2O）、15.02 Da（CH_3）后产生的碎片离子 *m/z* 389.16、*m/z* 181.05、*m/z* 371.15 和 *m/z* 356.13 等。还观察到由碎片离子 *m/z* 356.13 连续丢失 3 个 15.02 Da（CH_3）后产生的 *m/z* 341.13、*m/z* 326.08 和 *m/z* 311.06 等碎片离子。但在 SciFinder 数据库中未找到符合这些质谱数据的化合物结构，因此推测它们为已知化合物 3-Furanmethanol, tetrahydro-2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-4-[(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)methyl]-, (2*S*,3*R*,4*R*)（CAS 编号：116498-58-9）的同分异构体，二者均为潜在的新化合物。其可能的详细裂解途径见图 8。

化学式 Chemical formula: $C_{20}H_{23}O_6^-$

-H_2O

化学式 Chemical formula: $C_{20}H_{21}O_5^-$

-CH_3

化学式 Chemical formula: $C_{19}H_{18}O_5^{\bullet-}$

-CH_3

化学式 Chemical formula: $C_{18}H_{15}O_5^{2\bullet-}$

-CH_2O

-CO

化学式 Chemical formula: $C_{19}H_{21}O_5^-$

-C_3H_6O

化学式 Chemical formula: $C_{16}H_{15}O_4^-$

-C_4H_7O

化学式 Chemical formula: $C_{13}H_8O_3^{\bullet-}$

化学式 Chemical formula: $C_{17}H_{15}O_4^{2\bullet-}$

-CH_3

-CH_2O

-CH_3OH

-CH_2O

化学式 Chemical formula: $C_{15}H_{13}O_3^-$

化学式 Chemical formula: $C_{14}H_9O_2^-$

化学式 Chemical formula: $C_{16}H_{15}O_3^-$

-CH_3

化学式 Chemical formula: $C_{18}H_{18}O_5^{\bullet-}$

化学式 Chemical formula: $C_{17}H_{15}O_5^{2\bullet-}$

-H_2O

-H_2O

-CH_2O

-$C_7H_3O_2$

-C_6H_4

化学式 Chemical formula: $C_{15}H_{11}O_2^-$

化学式 Chemical formula: $C_9H_7O_2^-$

化学式 Chemical formula: $C_{18}H_{16}O_4^{\bullet-}$

化学式 Chemical formula: $C_{16}H_{13}O_4^{2\bullet-}$

-$C_{10}H_9O_2$

化学式 Chemical formula: $C_{10}H_{12}O_3^{\bullet-}$

-$C_{11}H_{11}O_2$

-$C_{10}H_9O_2$

-$C_6H_6O_2$

化学式 Chemical formula: $C_8H_7O_2^-$

化学式 Chemical formula: $C_7H_5O_2^-$

化学式 Chemical formula: $C_{10}H_7O_2^-$

化学式 Chemical formula: $C_6H_4O_2^{\bullet-}$

图 6 (+)-异落叶松脂素（A34）可能的裂解途径

Fig. 6 Proposed fragmentation pathways of (+)-Isolariciresinol (**A34**)

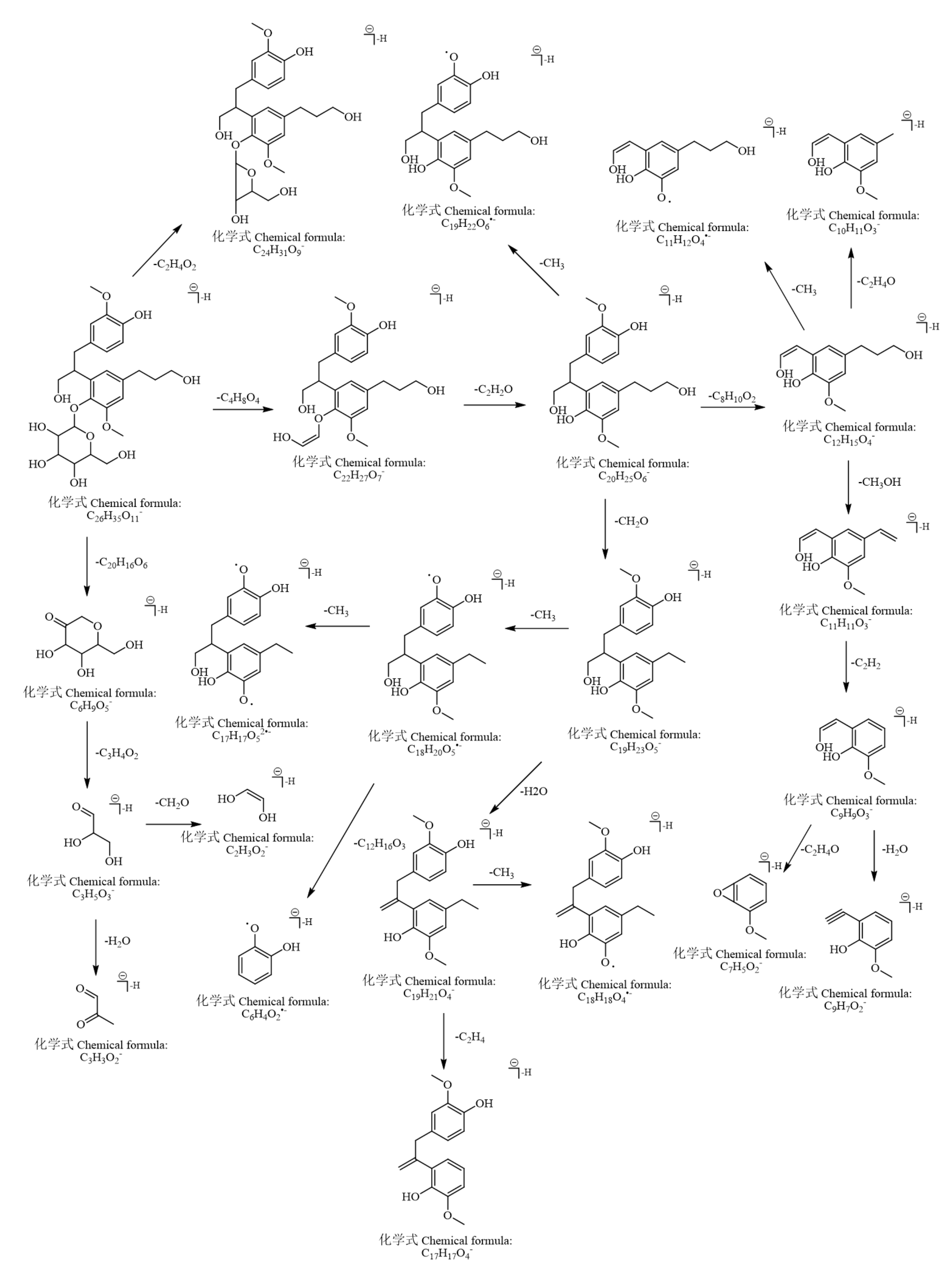


图 7 淫羊藿次苷 E3（A50-A52）可能的裂解途径

Fig. 7 Proposed fragmentation pathways of icariside E3 (**A50-A52**)

图 8 两个潜在新化合物（A55 和 A56）可能的裂解途径

Fig. 8 Proposed fragmentation pathways of two potential new compounds(**A55** and **A56**)

2.3.4 有机酸类成分的鉴定 有机酸类化合物的裂解规律为一般丢失 H_2O、CO_2、C_2H_4 等中性小分子。本研究从松叶鸡蛋参中初步鉴定了 8 种有机酸类化合物，分别为化合物 **A18**–**A23**、**A44**、**A45**。

化合物 **A18** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 277.266 8，预测其分子式为 $C_{18}H_{30}O_2$，在二级质谱中观察到准分子离子失去 18.01 Da（H_2O）、43.98 Da（CO_2）、218.20 Da（$C_{16}H_{26}$）、206.20 Da（$C_{15}H_{26}$）、136.12 Da（$C_{10}H_{16}$）和 150 Da（$C_{11}H_{18}$）等，分别产生碎片离子 *m/z* 259.206 7、*m/z* 233.227 5、*m/z* 59.013 9、*m/z* 71.013 9、*m/z* 141.092 1 和 *m/z* 127.076 5。通过查阅 SciFinder 数据库和对比文献（Olmo-García et al., 2018），鉴定化合物 **A18** 为亚麻酸或其同分异构体。其可能的详细裂解途径见图 9。

化合物 **A19** 和 **A20** 互为同分异构体，其准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 327.21，预测其分

子式为 $C_{18}H_{32}O_5$，在二级质谱中观察到 *m/z* 229.14（$[M-H-C_6H_{10}O]^-$）、*m/z* 221.13（$[M-H-C_6H_{10}O-H_2O]^-$）、*m/z* 193.12（$[M-H-C_6H_{10}O-H_2O-H_2O]^-$）和 *m/z* 185.11（$[M-H-C_6H_{10}O-CH_2O_2]^-$）等碎片离子。通过查阅 SciFinder 数据库和对比文献（Ju et al., 2021），鉴定化合物 **A19** 和 **A20** 为 9,12,13-Trihydroxy-10,15-octadecadienoic acid 或其同分异构体。

化合物 **A21** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 329.234 1，预测其分子式为 $C_{18}H_{34}O_5$，在二级质谱中观察到 *m/z* 229.146 1（$[M-H-C_6H_{12}O]^-$）、*m/z* 211.135 3（$[M-H-C_6H_{12}O-H_2O]^-$）、*m/z* 193.123 6（$[M-H-C_6H_{12}O-H_2O-H_2O]^-$）和 *m/z* 171.103 8（$[M-H-C_6H_{12}O-C_3H_6O]^-$）等离子。化合物 **A22** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 313.239 2，预测其分子式为 $C_{18}H_{34}O_4$，在二级质谱中观察到 *m/z* 295.226 8（$[M-H-H_2O]^-$）、*m/z* 277.219 1（$[M-H-H_2O-H_2O]^-$）、*m/z* 201.113 9（$[M-H-C_8H_{10}]^-$）和 *m/z* 183.139 7（$[M-H-C_7H_{12}O_2]^-$）等离子。化合物 **A44** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 337.093 2，预测其分子式为 $C_{16}H_{18}O_8$，在二级质谱中观察到 *m/z* 191.055 9（$[M-H-C_9H_6O_2]^-$）、*m/z* 163.040 5（$[M-H-C_7H_{10}O_5]^-$）、*m/z* 127.045 2（$[M-H-C_9H_6O_2-H_2O-HCOOH]^-$）和 *m/z* 119.049 9（$[M-H-C_7H_{10}O_5-CO_2]^-$）等离子。通过查阅 SciFinder 数据库和对比文献（Zhang et al., 2014），鉴定化合物 **A21** 为 9,12,13-Trihydroxyoctadecenoic acid 或其同分异构体，化合物 **A22** 为 9,10-Epoxy-18-hydroxyoctadecanoic acid 或其同分异构体，化合物 **A44** 为 3-*p*-Coumaroylquinic acid 或其同分异构体。

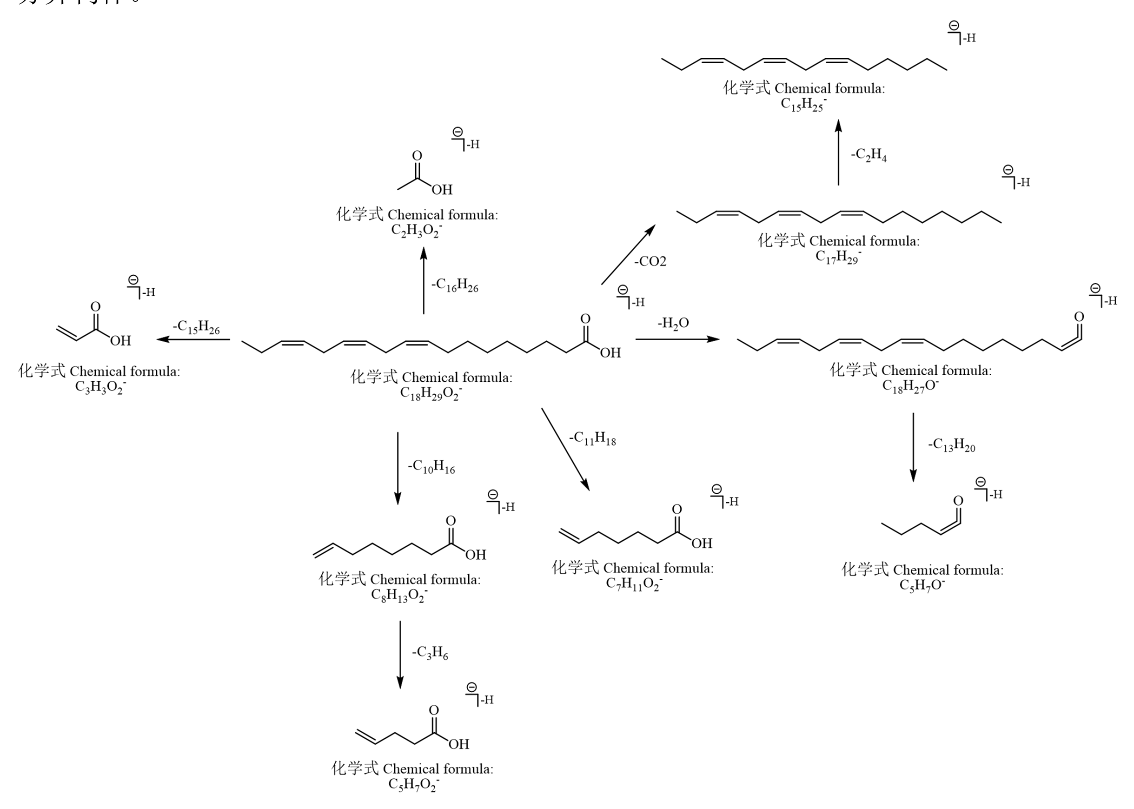


图 9 亚麻酸（A18）可能的裂解途径

Fig. 9 Proposed fragmentation pathways of linolenic acid (**A18**)

2.3.5 其他类成分的鉴定 此外，在松叶鸡蛋参中还鉴定出黄酮类、炔类、糖苷类等其他成分。如化合物 **A16** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 283.062 2，预测其分子式为 $C_{16}H_{12}O_5$，在二级质谱中观察到准分子离子失去 72.02 Da（$C_3H_4O_2$）、15.02 Da（CH_3）得到 *m/z* 211.040 1、*m/z* 268.037 7 离子。随后 *m/z* 268.037 7 又连续丢失 29.00 Da（CHO）、76.03 Da

（C_6H_4）、27.99 Da（CO）后得到碎片离子 *m/z* 239.035 0、*m/z* 163.003 7、*m/z* 135.008 8。结合质谱信息和查阅 SciFinder 数据库，并与所购买的对照品进行比对，鉴定化合物 **A16** 为汉黄芩素。

化合物 **A8** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 395.170 8，预测其分子式为 $C_{20}H_{28}O_8$，在二级质谱中观察到准分子离子失去 162.05 Da（$C_6H_{10}O_5$）、18.01 Da（H_2O）和 30.01 Da（CH_2O）等得到的 *m/z* 233.118 3、*m/z* 215.107 8、*m/z* 185.097 2 等碎片离子。结合质谱信息和查阅 SciFinder 数据库，并与所购买的对照品进行比对，鉴定化合物 **A8** 为党参炔苷，其可能的详细裂解途径见图 10。**A9** 则为其同分异构体。

化合物 **A32** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 151.040 8，预测其分子式为 $C_8H_8O_3$，在二级质谱中观察到 *m/z* 136.016 9、*m/z* 108.021 9、*m/z* 95.013 9、m/z 92.027 4 等碎片离子，结合质谱信息和查阅 SciFinder 数据库，并与所购买的对照品进行比对，鉴定化合物 **A32** 为香草醛。

化合物 **A33** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 503.162 5，预测其分子式为 $C_{18}H_{32}O_{16}$，在二级质谱中观察到 *m/z* 341.108 8、*m/z* 323.098 5、*m/z* 179.055 5、*m/z* 113.025 3 等碎片离子，结合质谱信息和查阅 SciFinder 数据库，并与所购买的对照品进行比对，鉴定化合物 **A33** 为棉子糖。

化合物 **A43** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 325.093 0，预测其分子式为 $C_{15}H_{18}O_8$，在二级质谱中观察到 *m/z* 161.045 2（$[M-H-C_9H_8O_3]^-$）、*m/z* 119.050 0（$[M-H-C_6H_{10}O_5-CO_2]^-$）、*m/z* 101.038 0（$[M-H-C_9H_8O_3-C_2H_4O_2]^-$）和 *m/z* 71.016 1（$[M-H-C_9H_8O_3-C_3H_6O_3]^-$）等碎片离子，通过查阅 SciFinder 数据库和对比文献（Sun et al., 2015），鉴定化合物 **A43** 为 *p*-Coumaroylglucose 或其同分异构体。

化合物 **A46** 的准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 293.125 0，预测其分子式为 $C_{12}H_{22}O_8$，在二级质谱中观察到 *m/z* 173.077 4（$[M-H-C_4H_8O_4]^-$）、m/z 143.032 2（$[M-H-C_4H_8O_4-C_2H_6]^-$）、*m/z* 131.071 9（$[M-H-C_6H_{10}O_5]^-$）和 *m/z* 101.022 9（$[M-H-C_4H_8O_4-C_2H_6-C_2H_2O]^-$）等碎片离子。根据质谱信息鉴定化合物 **A46** 为 Ethyl (3*S*)-3-(*β*-D-glucopyranosyloxy)butanoate 或其同分异构体，其可能的详细裂解途径见图 11。

化合物 **A53** 和 **A54** 互为同分异构体，在负离子模式下检测到其准分子离子峰$[M-H]^-$为 *m/z* 507.24，预测其分子式为 $C_{23}H_{40}O_{12}$，在二级质谱中观察到 *m/z* 447.23（$[M-H-C_2H_4O_2]^-$）、*m/z* 315.18（$[M-H-C_7H_{12}O_6]^-$）、*m/z* 161.04（$[M-H-C_{17}H_{30}O_7]^-$）、*m/z* 143.03（$[M-H-C_{17}H_{30}O_7-H_2O]^-$）等离子碎片。根据其质谱信息鉴定化合物 **A53** 和 **A54** 为 6-*O*-10-Undecenoyltrehalose（CAS 登记号：151368-80-8）或其同分异构体，其可能的详细裂解途径见图 12。

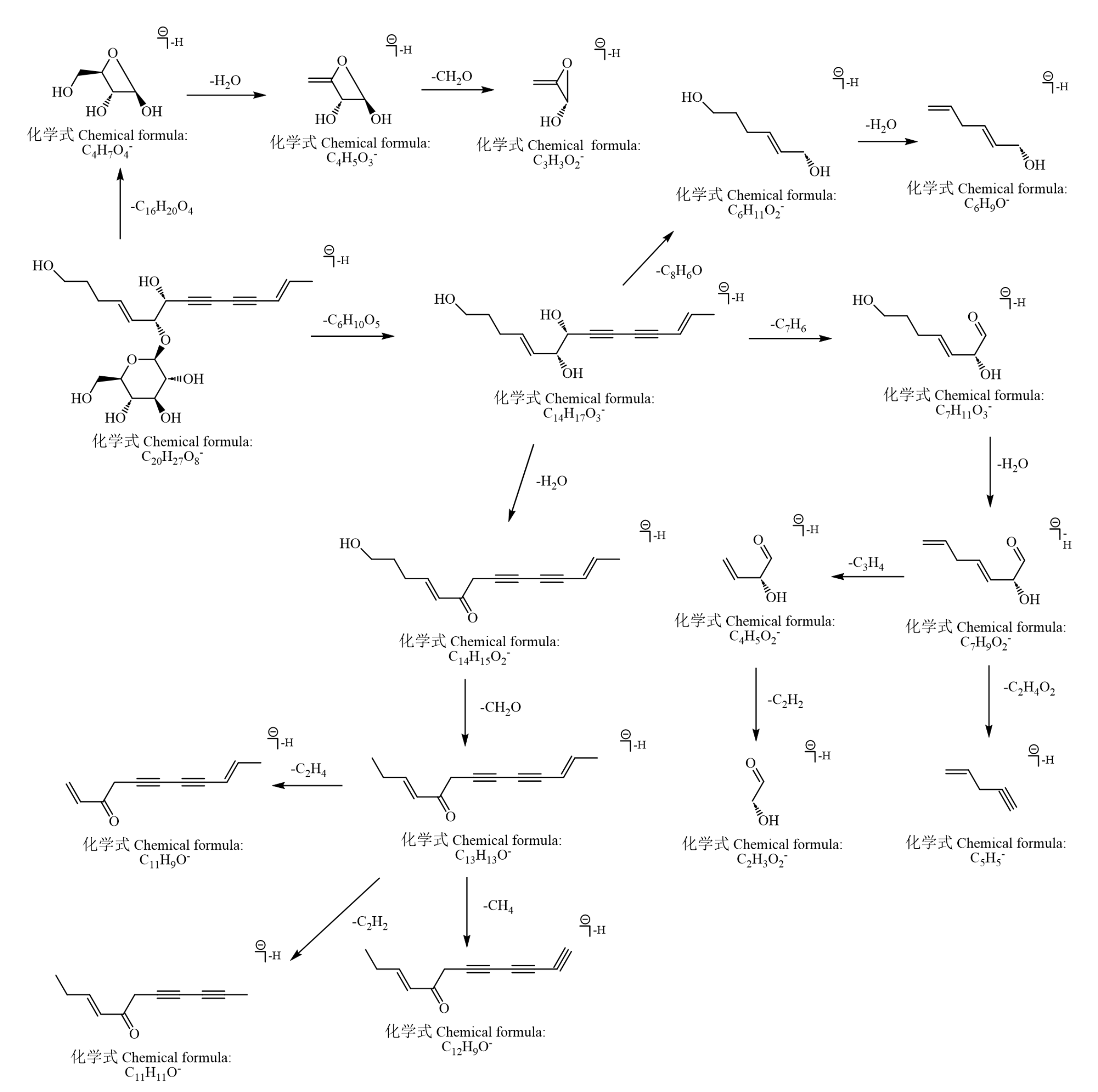


图 10 党参炔苷（A8）可能的裂解途径

Fig. 10 Proposed fragmentation pathways of lobetyolin (**A8**)

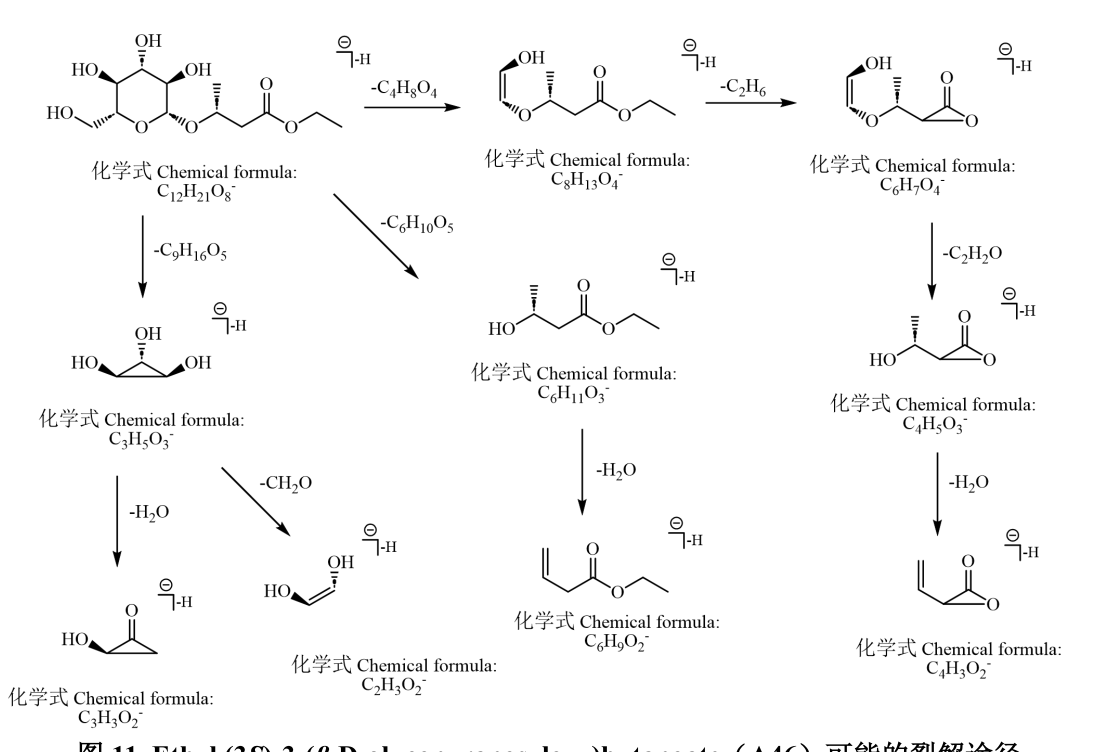


图 11 Ethyl (3*S*)-3-(*β*-D-glucopyranosyloxy)butanoate（A46）可能的裂解途径

Fig. 11 Proposed fragmentation pathways of ethyl (3*S*)-3-(*β*-D-glucopyranosyloxy)butanoate (**A46**)

图 12 6-*O*-10-Undecenoyltrehalose（A53 和 A54）可能的裂解途径

Fig. 12 Proposed fragmentation pathways of 6-*O*-10-Undecenoyltrehalose (**A53** and **A54**)

3 讨论与结论

通过前期预实验发现，松叶鸡蛋参根的化学成分在负离子检测模式下的离子强度高于正离子检测模式，色谱峰数也多于正离子检测模式。因此，本文采用负离子检测模式下得到的质谱数据对松叶鸡蛋参根的化学成分进行解析。

迄今为止，对藏药鸡蛋参化学成分的研究报道很少，主要有陈巧鸿等（2000）从植物鸡蛋参的干燥块根中分离鉴定了 9 个化合物，韩广轩等（2001）采用硅胶色谱从植物鸡蛋参的干燥根中分离鉴定了 5 个化合物，陈巧鸿等（2001）采用柱色谱法从藏药尼哇（鸡蛋参的根）中分得 4 种植物甾醇苷，分别为Δ^7-豆甾烯醇-*β*-D-6′（二十碳烯酰）-吡喃葡萄糖苷、

豆甾烷醇-β-D-6′（软脂酰）-吡喃葡萄糖苷、Δ^7-豆甾烯醇-β-D-6′（软脂酰）-吡喃葡萄糖苷和α-菠甾醇-β-D-6′（软脂酰）-吡喃葡萄糖苷。孙庆文等（2009）采用 HPLC 测定了植物鸡蛋参的块根、茎叶和珠子参的块根、茎、叶中党参炔苷的含量。吴雷（2009）从大萼党参根部分离得到了党参内酯、蒲公英萜醇、蒲公英萜醇乙酸乙酯、6-甲氧基-4-甲酰基-喹啉和葡萄糖等 5 种化合物。综上所述，从 6 种基源的藏药鸡蛋参中共分离鉴定出 27 种化合物。此外，钟惠民等（2002）分析了植物鸡蛋参的营养成分，发现其中含有 17 种氨基酸、5 种维生素和 10 种无机元素。

本研究为首次对藏药鸡蛋参的基源之一松叶鸡蛋参的根进行较为系统的定性分析，采用 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 技术首次鉴定了 56 种成分，经对照品指认了 11 种。该 56 种化学成分均为首次从植物松叶鸡蛋参中新发现的成分。除 L-苯丙氨酸、丁香脂素和党参炔苷外，其余 53 种为首次从藏药鸡蛋参的 6 种基源植物中发现的化学成分。本研究还发现了 A55 和 A56 两种潜在的新化合物。以上研究结果极大地丰富了松叶鸡蛋参的化学成分信息。此外，本研究首次详细地画出多种化学成分的液质裂解途径，为鸡蛋参属植物化学成分的快速分析提供了重要参考。本研究表明，采用液质联用技术，结合对液质联用数据的深入细致分析，可高效地发现和鉴定化学研究基础非常薄弱的藏药中的化学成分。本研究为藏药鸡蛋参的药效物质、质量评价和体内过程等研究奠定了坚实的基础。

参考文献：

CHEN QH, YANG PQ, LIU WJ, 2000. Studies on the chemical constituents of Convolvulate Asiabell (*Codonopsis convolvulacea*) [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 31(2): 84-86. [陈巧鸿，杨培全，刘卫健，2000. 鸡蛋参的化学成分研究 [J]. 中草药，31(2): 84-86.]

CHEN QH, YANG PQ, LIU WJ, 2001. Phytosterol glycosides from traditional Tibetan medicinal herb Niwa (*Condonopsis convolvulacea*) [J]. West China Journal of Pharmaceutical Sciences, 16(4): 245-247. [陈巧鸿，杨培全，刘卫健，2001. 藏药尼哇的植物甾醇苷类成分 [J]. 华西药学杂志，16(4): 245-247.]

DU YE, LEE JS, KIM HM, et al., 2018. Chemical constituents of the roots of *Codonopsis lanceolate* [J]. Archives of Pharmacal Research, 41(11): 1082-1091.

Flora of China Editorial Committee in Chinese Academy of Sciences, 1983. Flora Reipublicae Popularis Sinicae: Vol. 73 Book 2 [M]. Beijing: Science Press: 66-69. [中国科学院中国植物志编辑委员会，1983. 中国植物志：第73卷第2分册 [M]. 北京：科学出版社：66-69.]

HAN GX, GU L, YIN JS, et al., 2001. Studies on chemical constituents in roots of *Codonopsis convolvulacea* Kurz. [J]. The Journal of Pharmaceutical Practice, 19(3): 174-175. [韩广轩，谷莉，尹建设，等，2001. 鸡蛋参化学成分的研究 [J]. 药学实践杂志，19(3): 174-175.]

JU LL, ZHANG JX, WANG FJ, et al., 2021. Chemical profiling of *Houttuynia cordata* Thunb. by UPLC-Q-TOF-MS and analysis of its antioxidant activity in C2C12 cells [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 204: 14271.

LIU MH, TONG X, WANG JX, et al., 2013. Rapid separation and identification of multiple constituents in traditional Chinese medicine formula Shenqi Fuzheng Injection by ultra-fast liquid chromatography combined with quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 74: 141-155.

LIU Y, YANG G, FENG F, 2016. Integrated chemical profiling of Zhi-Zi-Hou-Po decoction by liquid chromatography-diode array detector-time of flight mass analyzer and liquid chromatography-triple stage quadrupole mass analyzer combined with chemometrics [J]. Analytical Methods-UK, 8(23): 4689-4710.

National Administration of Traditional Chinese Medicine Editorial Board of Chinese Materia Medica, 2002. Chinese Materia Medica: Vol. Tibetan Medicines [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press: 203-204. [国家中医药管理局《中华本草》编委会，2002. 中华本草：藏药卷 [M]. 上海：上海科学技术出版社：203-204.]

Northwest Institute of Plateau Biology of Chinese Academy of Sciences, 1991. Tibetan medicine records [M]. Xining: Qinghai People's Publishing House: 98-100. [中国科学院西北高原生物研究所，1991. 藏药志 [M]. 西宁：青海人民出版社：98-100.]

OLMO-GARCÍA L, POLARI JJ, LI XQ, et al., 2018. Deep insight into the minor fraction of virgin olive oil by using LC-MS and GC-MS multi-class methodologies [J]. Food Chemistry, 261: 184-193.

Qinghai Provincial Institute of Drug Control, Qinghai Institute of Tibetan Medicine, 1996. Chinese Tibetan medicine: Vol. 3 [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press: 103-104. [青海省药品检验所，青海省藏医药研究所，1996. 中国藏药：第3卷 [M]. 上海：上海科学技术出版社：103-104.]

Sichuan Medical Products Administration, 2021. Sichuan provincial standards for Tibetan medicinal materials (2020 edition) [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press: 231-234. [四川省药品监督管理局，2021. 四川省藏药材标准（2020年版） [M]. 成都：四川科学技术出版社：231-234.]

SUN HY, LIU MX, LIN ZT, et al., 2015. Comprehensive identification of 125 multifarious constituents in Shuang-huang-lian powder injection by HPLC-DAD-ESI-IT-TOF-MS [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 115(11): 86-106.

SUN QW, HUANG M, HE SZ, 2009. Determination of lobetyolin in 7 species plants of Codonopsis by HPLC [J]. West China Journal of Pharmaceutical Sciences, 24(3): 290-292. [孙庆文，黄敏，何顺志，2009. HPLC测定7种党参类植物中的党参炔苷 [J]. 华西药学杂志，24(3): 290-292.]

SUN XL, YUAN F, JIN ZS, et al., 2019. Research progress on medicinal plant of *Codonopsis convolvulacea* Kurz. [J]. Modern Agricultural Sciences and Technology, (15): 69-71. [孙秀丽，袁芳，靳祖石，等，2019. 药用植物鸡蛋参的研究进展 [J]. 现代农业科技，(15): 69-71.]

TANG XY, ZENG JX, WANG XX, et al., 2023. Chemical and metabolic profiling of *Codonopsis Radix* extract with an integrated strategy using ultra-high-performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 46(2): 2200723.

WU L, 2009. Studying on chemical constituents of root in *Codonopsis macrocalyx* Diels [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University: 1-58. [吴雷，2009. 大萼党参根部化学成分的研究 [D]. 成都：西南交通大学：1-58.]

YIN JX, LI C, ZHANG J, et al., 2023. Comprehensive multicomponent characterization and quality assessment of Shuang-Huang-Lian powder injection using ultra-high-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight-mass spectrometry and ultra-high-performance liquid chromatography-quadrupole-Orbitrap-mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 37(7): e9479.

ZHANG L, TU ZC, YUAN T, et al., 2014. Solvent optimization, antioxidant activity, and chemical characterization of extracts from *Artemisia selengnesis* Turcz. [J]. Industrial Crops and Products, 56: 223-230.

ZHANG Y, FENG BM, LU X, 2017. Research progress on application of UPLC/Q-TOF-MS in pharmaceutical analysis [J]. Natural Product Research and Development, 29(11): 1992-1996. [张杨，冯宝民，卢轩，2017. UPLC/Q-TOF-MS联用技术在药物分析中的应用进展 [J]. 天然产物研究与开发，29(11): 1992-1996.]

ZHONG HM, YUAN J, ZHANG SS, et al., 2002. Analysis of nutritional components of natural plant *S. indicum* Linn. and *Codonopsis convolvulacea* Kurz. [J]. Journal of Yunnan University, 24(6): 457-458. [钟惠民，袁瑾，张书圣，等，2002. 野生植物刺天茄和鸡蛋参的营养成分分析 [J]. 云南大学学报（自然科学版），24(6): 457-458.]